



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 199 31 348 C 1

21 Aktenzeichen: 199 31 348.2-43  
22 Anmeldetag: 7. 7. 1999  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 18. 1. 2001

51 Int. Cl. 7:  
D 01 F 6/96  
D 01 F 11/08  
D 06 M 11/07  
D 06 M 11/58  
D 04 H 1/00  
H 01 M 2/14  
// D06M 101:30

DE 199 31 348 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Fa. Carl Freudenberg, 69469 Weinheim, DE

72 Erfinder:  
Schwöbel, Rolf-Peter, 69483 Wald-Michelbach, DE;  
Hoffmann, Harald, Dipl.-Chem. Dr., 69221  
Dossenheim, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	25 00 598 B2
JP	05-46 056 B2
JP	61-19 056 A

54 Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines faserförmigen Polyphenylsulfids oder Polysulfons

57 Ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines faserförmigen Polyphenylsulfids oder Polysulfons besteht in der Verwendung eines Gasgemisches aus 1 bis 5 Vol.-% elementarem Fluor, aus Stickstoff als Trägergas und nicht mehr als 20 Vol.-% elementarem Sauerstoff. Das Gasgemisch wirkt solange ein, bis der Gesamtfluorgehalt im Fasermaterial zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-% beträgt. Die so behandelten Fasern sind insbesondere als Separatormaterial in elektrochemischen Energiespeichern mit alkalischen Elektrolyten geeignet.

DE 199 31 348 C 1

## Beschreibung

## Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von faserförmigem Polyphenylensulfid oder Polysulfon. Derartige Fasern finden, zu Flächegebilden vereint, in elektrochemischen, Alkalielektrolyt enthaltenden Energiespeichern als Separatoren ihre Anwendung.

## Stand der Technik

Elektrochemische Energiespeicher bestehen aus mindestens einer positiven und einer negativen Elektrode, die von einem flüssigen Elektrolyt umgeben sind. Um eine Berührung von positiven und negativen Elektroden - und damit einen unerwünschten Stromfluß im Inneren eines solchen Energiespeichers - zu vermeiden, werden die Elektroden gegeneinander durch Separatoren isoliert, ohne dabei jedoch den Durchgang der Ionen des Elektrolyts wesentlich zu behindern.

Faserwerkstoffe müssen für den Einsatz als Separatoren folgende Anforderungen erfüllen:

- Beständigkeit gegen Elektrolyt und Oxidation;
- enge Gewichts- und Dickentoleranzen;
- mechanische Stabilität (mindestens eine Höchstzugkraft von 70 N/5 cm);
- Flexibilität, um eng an den Elektroden anliegen zu können;
- sofortige Benetzbarkeit (kleiner als 10 s) durch den jeweiligen Elektrolyt;
- Temperaturbeständigkeit bis hinauf zu 80°C.

Wenn nur eine dieser Anforderungen nicht oder nur schlecht vom Separator erfüllt wird, kann dies zu erheblichen Qualitätseinbußen bis zum Ausfall der elektrochemischen Zelle führen.

Für den Einsatz in Akkumulatoren mit alkalischem Elektrolyt, in der Regel aus 30- bis 38%iger, wäßriger KOH-Lösung, werden meist Separatoren aus Polyamid- oder Polyolefinfasern eingesetzt.

Separatoren aus Polyphenylensulfid- oder Polysulfon-Fasern werden unbehandelt von wäßrigen Elektrolytlösungen nur schlecht benetzt.

Aus Patents Abstracts of Japan, Vol. 10/No 168 (E-411) 14th June 1986, JP-A-61-19056, ist es bekannt, mit einem fluorhaltigen Stickstoff behandelte Flächegebilde aus Polyolefin, Polyvinylalkohol oder Polyester als Separatormaterial in Batterien, insbesondere mit alkalischen Elektrolyten, zu verwenden.

Aus JP-B2-5-46056 ist es bekannt, synthetische Fasern aus Polypropylen, Polyester oder Vinyon durch ein Reaktionsgas aus Fluor und Sauerstoff oder schwefliger Säure zu hydrophilieren. Die so behandelten Fasern werden für Batterieseparatoren verwendet, die bei Temperaturen über 45°C stabil sind.

Fasern bzw. Filamente aus Polyphenylensulfid oder Polysulfon sind von Natur aus hydrophob. Bei größerer Benetzbarkeit durch wäßrige Elektrolyten wären sie deshalb als Separatormaterial in elektrochemischen Energiespeichern besonders geeignet, weil ihre chemische und thermische Beständigkeit sie gegen die im Inneren eines Akkumulators herrschenden Bedingungen widerstandsfähig macht.

## Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Weg zu

finden, um Polyphenylensulfid- und Polysulfonfasern so hydrophil und für alkalische Elektrolyten benetzbar zu machen, daß sie im Neuzustand, direkt nach der Hydrophilierung, eine Netzzeit gegenüber 30 bis 38%iger, wäßriger KOH-Lösung von höchstens 10 s aufweisen. Auch nach 700 Lade- und Entladezyklen sollen dabei Vliesstoff-Separatoren aus den betreffenden Fasern noch eine ausreichende Sperrwirkung in der Batterie zu deren einwandfreiem Betrieb aufweisen.

Im folgenden werden unter dem Begriff "Fasern" sowohl Kurz- als auch Langfasern sowie Endlosfilamente verstanden. Die Begriffe "Vliesstoff" und "Faserflächegebilde" schließen hochporöse Folien ein.

Es wurde als Lösung dieser Aufgabe ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines faserförmigen Polyphenylensulfids oder Polysulfons gefunden, bei welchem ein Gasgemisch verwendet wird aus 1 bis 5 Vol.-% elementarem Fluor, aus Stickstoff als Trägergas und nicht mehr als 20 Vol.-% elementarem Sauerstoff, wobei das Gasgemisch so lange auf die Fasern einwirken gelassen wird, bis der Gesamtfluorgehalt im Fasermaterial zwischen 0,01 Gew.-% und 0,2 Gew.-% beträgt.

Die Herstellung von Faserflächegebilden aus solchermassen behandelten Fasern und deren Verwendung für Batterieseparatoren sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei der Fluorierung kann gemäß DE 25 00 598 B2 vorgegangen werden; geringfügige Verfahrensvarianten werden in den Beispielen aufgezeigt.

Überraschend und nicht vorhersehbar war, daß nicht nur die Hydrophilie des Fasermaterials auf das Vielfache des Ausgangswertes ansteigt, sondern daß zudem eine signifikante Erhöhung der Lebensdauer und der Zyklusfestigkeit des Energiespeichers eintritt.

In welcher drastischer Weise bei der erfindungsgemäßen Verwendung fluorierter Polyphenylensulfid- und Polysulfon-Separatoren die Lebensdauer bzw. Zyklusfestigkeit sowie die Absorptionsfähigkeit für Elektrolytmaterial ansteigen, wird in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden. Dort wird auch die Vorbehandlung mit elementarem Fluor eingehender beschrieben. Dabei können Faser- oder Spinnvliesstoffe oder Gewebe verwendet werden.

Die Vliesstoffe oder Gewebe brauchen in ihren Dimensionen und Porositäten, die sie üblicherweise als Separatoren besitzen, nicht verändert zu werden, um die Erfindung durchzuführen.

Verwendbar sind nicht nur die reinen Einzelwerkstoffe, sondern auch Faden- oder Fasermischungen aus Polyphenylensulfid und Polysulfon. Diese Ausgestaltungen werden dann bevorzugt, wenn das Flächegebilde ausschließlich thermisch gebunden sein soll, insbesondere um die Verwendung von Bindemittel zu vermeiden.

Bei jeder der vorgenannten Ausgestaltungen der Erfindung können die notwendigen Anforderungen an die chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit, die Flexibilität, die Benetzbarkeit und Kapillaraktivität mühelos erfüllt werden. Faserflächegebilde, Gewebe oder Spinnvliese zeigen ein Aufnahmevermögen pro m<sup>2</sup> von  $\geq 150$  g KOH. Das Porenvolumen beträgt über 70%. Alle Flächegebilde sind bis zu 80°C beständig.

## Beispiel 1

Auf einer Krempel wurde aus Polysulfonfasern mit einem Titer von 2 dix und einer Schnittlänge von 38 mm ein Faser-Vlies mit einem Gewicht von 80 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Dieses Vlies wurde dann punktförmig verschweißt, wobei die einzelnen quadratischen Schweißpunkte eine Kantenlänge von 0,48 mm aufwiesen und ein Quadratzentimeter der Separa-

lorenfläche 48 Schweißpunkte enthielt. Die verschweißten Flächen hatten, bezogen auf die Gesamtfläche des Separators, einen Anteil von etwa 11%. Durch anschließendes Waschen in 50°C warmem, entsalztem Wasser wurden die Faseravivagen entfernt. Nach dem Trocknen wurde dieses Flächegebilde dann in einer verschlossenen Reaktionskammer aus V4A-Stahl 1 Minute lang einem Gasgemisch von 5 Vol.-%  $F_2$  in  $N_2$  ausgesetzt. Der Stickstoff enthielt etwa 5 Vol.-%  $O_2$ . Der analytisch bestimmte Fluorgehalt im Fasermaterial betrug nach der Behandlung 0,07 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vliesstoffs. Beim Auflegen einer Scheibe mit einem Durchmesser von 2 cm dieses Vliesstoffs auf die Oberfläche einer, bezogen auf das Volumen, 30%igen, wäßrigen KOH-Lösung wurde eine Netzzeit, d. h. eine vollständige Benetzung der Probe, von 3,3 s beobachtet, während eine Gegenprobe, die nicht der Fluoreinwirkung ausgesetzt war, eine Netzzeit von mehr als 100 s zeigte.

Die permanente Benetzbarkeit, d. h. nach mehrere Tage dauernder Lagerung in Elektrolytflüssigkeit, des so behandelten Separatormaterials war im Vergleich zu nicht mit Fluor behandeltem Material ebenfalls verbessert. Dieses Ergebnis wurde erhalten, indem man sowohl mit  $F_2$  behandeltes als auch unbehandeltes Vliesstoffmaterial 200 Std. lang bei 70°C in 30%iger, wäßriger KOH-Lösung lagerte, dann in entsalztem Wasser wusch und trocknete. Die anschließend gemessenen Netzzeiten in 30%iger KOH-Lösung betrugen beim mit  $F_2$  behandelten Material 5,0 s und bei der unbehandelten Gegenprobe mehr als 100 s.

Dies bedeutet, daß die Benetzbarkeit durch Elektrolyteinwirkung kaum verlorengegangen war.

Überraschend war die Beobachtung, daß Ni/Cd-Akkumulatoren, die mit dem mit Fluor behandelten Vliesstoff als Separatormaterial ausgerüstet waren, mehr als 500 Zyklen hindurch einwandfrei arbeiteten; Vergleichszellen mit dem nicht-fluorierten Separatormaterial erreichten nur eine durchschnittlicher Lebensdauer von 350 Zyklen; sie fielen wegen Kapazitätsmangel aus.

#### Beispiel 2

Auf einer Krempel wurden 33,3 Gew.-% unverstreckte und 66,6 Gew.-% verstreckte Polyphenylensulfid-Fasern, die jeweils einen Titer von 3,3 dtex/64 mm Schnittlänge aufwiesen, zu einem Faservlies mit einem Flächengewicht von 85 g/m<sup>2</sup> vereinigt. Dieses Vlies wurde dann punktförmig verschweißt, wobei die einzelnen quadratischen Schweißpunkte eine Kantenlänge von 0,30 mm besaßen und ein Quadratzentimeter der Separatorenoberfläche 64 Schweißpunkte enthielt. Die verschweißten Flächen hatten, bezogen auf die Gesamtfläche des Separators, einen Anteil von 6%. Durch anschließendes Waschen in 50°C warmem, entsalztem Wasser wurden die Faserpräparationen entfernt. Nach dem Trocknen wurde dieses Flächegebilde dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, einer Behandlung mit elementarem Fluor unterzogen. Der analytisch bestimmte Fluorgehalt betrug nach der Behandlung 0,06 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vliesstoffs.

Bei der Prüfung der Benetzbarkeit ergab sich eine Netzzeit von 3,3 s im Vergleich zu 250 s bei einer nicht behandelten Probe.

Nach der bereits in Beispiel 1 beschriebenen Lagerung in 30%iger, wäßriger KOH-Lösung betrugen die Netzzeiten bei der mit elementarem Fluor behandelten Probe 6,2 s und bei der unbehandelten Vergleichsprobe mehr als 200 s.

Ni/Cd-Akkumulatoren, die mit beiden Separatoren bestückt waren, überstanden, wenn letztere mit elementarem Fluor behandelt waren, mehr als 1000 Zyklen, während mit

dem nicht behandelten Vergleichsmaterial nur durchschnittlich 350 Zyklen erreicht werden konnten.

#### Beispiel 4

Ein Spinnvliesstoff mit einem Gewicht von 60 g/m<sup>2</sup>, dessen endlose Fasern aus Polysulfon bestanden und Durchmesser von 8 µm hatten, wurde, wie in Beispiel 1 beschreiben, einer Behandlung mit einem Gasgemisch aus elementarem Fluor und Stickstoff ausgesetzt.

Nach der Behandlung betrug der analytisch ermittelte Fluorgehalt 0,08 Gew.-%, auf das Proben-Gesamtgewicht bezogen.

Bei der Prüfung der Benetzbarkeit ergab sich eine Netzzeit von 5,5 s, bei der nicht mit Fluor behandelten Probe von mehr als 300 s. Gegenüber 30%iger Schwefelsäure wurden Netzzeiten von 8,2 s, bei einer unbehandelten Probe von mehr als 300 s beobachtet. Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Lagerung in 30%iger KOH-Lösung betrugen die Netzzeiten von behandeltem Vliesstoff weniger als 8 s und bei unbehandeltem Vliesstoff mehr als 300 s.

Ni/Cd-Akkumulatoren, die mit diesen Materialien als Separatoren ausgerüstet waren, überstanden mehr als 2000 Zyklen im Falle des fluorierten Separators, während die mit nichtfluorierten Separatoren versehenen Zellen nach etwa 200 Zyklen ausfielen.

Bei allen durchgeführten Versuchen blieben Gewicht, Elektrolyt- und Oxidationsbeständigkeit, mechanische Stabilität, Flexibilität und Temperaturbeständigkeit durch die Behandlung mit elementarem Fluor unbeeinflusst.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines faserförmigen Polyphenylensulfids oder Polysulfons, **gekennzeichnet durch** die Verwendung eines Gasgemisches aus 1 bis 5 Vol.-% elementarem Fluor, aus Stickstoff als Trägergas und nicht mehr als 20 Vol.-% elementarem Sauerstoff, wobei das Gasgemisch so lange auf die Fasern einwirken gelassen wird, bis der Gesamtfluorgehalt im Fasermaterial zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern vor der Gasbehandlung zu einem Flächegebilde als Faser- oder Spinnvliesstoff oder als Gewebe vereint.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Flächegebilde sowohl mit Polyphenylensulfid- als auch mit Polysulfonfasern oder -fäden ausstattet.
4. Verwendung eines Flächegebildes, hergestellt nach einem der Ansprüche 2 oder 3, als Separator in elektrochemischen Energiespeichern mit alkalischen Elektrolyten.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

~~**THIS PAGE BLANK (USPTO)**~~